

=> S JP 63136407/PN  
L1 1 JP 63136407/PN  
(JP63136407/PN)

=> D L1 BIB ABS

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 1988-200347 [29] WPINDEX  
DNN N1988-152837 DNC C1988-089387  
TI Lithium ion-conductive polymer electrolyte for lithium cells, etc. -  
comprises copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, which is mixed  
with lithium salt.  
DC A25 A85 L03 X12 X16  
PA (HITM) HITACHI MAXELL KK  
CYC 1  
PI JP 63136407 A 19880608 (198829)\* 6p <—  
ADT JP 63136407 A JP 1986-283938 19861127  
PRAI JP 1986-283938 19861127  
AN 1988-200347 [29] WPINDEX  
AB JP 63136407 A UPAB: 19930923  
Li ion-conductive polymer electrolyte comprises a copolymer consisting of  
20-65 wt. % ethyleneoxide and 80-35 wt. % propyleneoxide. The copolymer is  
mixed with 0.02-0.2 mole (based on 1 mole of the mixt. of ethylene oxide  
and propylene oxide) of a Li salt, e.g. LiBr, LiI, LiSCN, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>,  
LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiC<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiHgI<sub>3</sub>, etc., to form a Li  
salt-copolymer complex as the Li ion-conductive polymer electrolyte. The  
Li ion-conductive polymer electrolyte is obtd. by dissolving specific  
amts. of the copolymer and the Li salt in a solvent e.g. dimethoxyethane,  
acetonitrile, etc., and removing the solvent from the mixt. soln. The Li  
ion-conductive polymer electrolyte is shaped into a sheet etc.  
USE/ADVANTAGE - The electrolyte is used in Li cells, electrochromic  
display, concn. sensor or separation membrane for Li ion, etc. It has good  
conductivity of Li ion at room temp. and low and high temps.

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-136407

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月8日

H 01 B 1/12  
C 08 G 65/08  
H 01 M 6/18

NQD

8222-5E  
7602-4J  
E-7239-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 リチウムイオン伝導性ポリマー電解質

⑯ 特 願 昭61-283938

⑰ 出 願 昭61(1986)11月27日

⑱ 発 明 者 赤 代 清 明 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

⑲ 発 明 者 長 井 龍 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

⑳ 発 明 者 堀 家 浩 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

㉑ 発 明 者 真 辺 俊 勝 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

㉒ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

㉓ 代 理 人 弁理士 祢宜元 邦夫

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

リチウムイオン伝導性ポリマー電解質

## 2. 特許請求の範囲

(1) リチウム塩と有機ポリマーの複合体からなるリチウムイオン伝導性ポリマー電解質において、上記の有機ポリマーがエチレンオキサイド20～65重量%とプロピレンオキサイド80～35重量%との共重合体からなることを特徴とするリチウムイオン伝導性ポリマー電解質。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明はリチウム電池、エレクトロクロミックディスプレイなどの電解質やリチウムイオン濃度センサー、リチウムイオン分離膜などの用に供されるリチウムイオン伝導性ポリマー電解質に関する。

## 〔従来の技術〕

リチウム電池用などのリチウムイオン伝導性電解質としては、 $LiClO_4$  - 炭酸プロピレンに

代表されるような液体電解質や、 $LiI$ 、 $N$ 、 $LiI$  -  $Al_2O_3$  に代表されるような固体電解質が知られているが、最近では柔軟性のあるフィルム状物に成形することが容易な有機ポリマーをベースとしたポリマー電解質を用いる試みがなされている。

この種のポリマー電解質は、液体電解質や固体電解質に比し薄型化や大面積化が比較的容易で可塑性にすぐれるという構造上の利点を有しており、またリチウム二次電池の可逆性という面で問題となりやすい $Li$ /電解質界面における $Li$ に対する化学的安定性にすぐれるという利点も備えていることから、リチウム電池の電解質として特に注目されている。また、エレクトロクロミックディスプレイなどの電解質としてもその応用が期待されている。さらに、この種のポリマー電解質を、リチウムイオン濃度センサーやリチウムイオン分離膜などに応用する試みもある。

従来、このようなポリマー電解質のひとつとして、有機ポリマーとしてポリエチレンオキサイド

を使用し、これとリチウム塩との複合体としたものが知られている (Fast Ion Transport in Solid P131 (1979))。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかるに、上記従来のポリマー電解質は、60℃以上の高温では比較的良好なりチウムイオン伝導性を示すものの、25℃程度の室温下では上記特性にかなり劣り、室温下で用いられることがほとんどのリチウム電池や前述の如き各種用途に応用したとき、その性能上十分に満足できないという問題があつた。

したがつて、この発明は、上記従来の有機ポリマーとは異なる特定のポリマーを用いることにより、室温下においても良好なりチウムイオン伝導性を示す、リチウム電池や前記した如き各種用途に好適に使用しうるポリマー電解質を提供することを目的としている。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明者らは、上記の目的を達成するために

重量%、プロピレンオキシド80～35重量%となるものが用いられる。特に、好適な共重合比率は、エチレンオキシド20～45重量%、プロピレンオキシド80～55重量%である。この共重合体の分子量としては、数平均分子量が3,000以上で、通常10,000～50,000の範囲にあるのが望ましい。

このような共重合体を使用することにより、従来のポリエチレンオキシドつまりエチレンオキシドの単独重合体（以下、PEOという）を用いたものに比し、室温下でのリチウムイオン伝導性が著しく向上する理由については必ずしも明らかとはいえないが、以下の如く考えられる。まず、上記の共重合体は、従来のPEOと同様に、その主鎖中に誘電率の高いエーテル結合を有しているため、このエーテル結合を構成する酸素とリチウム塩との複合体の形成によつて、リチウムイオン伝導性が付与される。

ここで、従来のPEOは、60℃付近に融点を有する結晶性のポリマーであるため、上記温度以

上では非常に良好なりチウムイオン伝導性を発揮するが、60℃付近を境としてこれより低温側ではリチウムイオン伝導性が急激に低下する傾向がある。これに対して、上記この発明に係る共重合体は、その側鎖にプロピレンオキシドに基づくメチル基を有しているため、この立体障害によりポリマーの結晶化度が低くなり、そのぶんPEOに比しより低い温度でも良好なりチウムイオン伝導性を発揮するに至るものと思われる。

そして、上記低温側でのリチウムイオン伝導性の改善効果は、プロピレンオキシドの共重合比率が高くなるにつれて顕著となるが、あまりに高くなりすぎると、たとえば極端な例としてプロピレンオキシドの単独重合体つまりポリプロピレンオキシド（以下、PPOという）となると、これ自体のリチウムイオン伝導性がそれほど大きくないため、上記改善効果が低くなる。すなわち前記したエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合比率の設定は、上記理由に基づくものであり、このような特定範囲に設定すること

〔発明の構成・作用〕

この発明において使用する有機ポリマーとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックまたはランダム共重合体であつて、その共重合比率がエチレンオキシド20～65

により、従来のPEOはもちろん上記PPOに較べても、室温下でのリチウムイオン伝導性を非常に良好なものとする事ができる。

この発明において上記の共重合体とともにポリマー電解質を構成させるリチウム塩としては、従来のポリマー電解質に用いられているものがいずれも使用可能であり、その具体例としてはLiBr、LiI、LiSCN、LiBF<sub>4</sub>、LiAlF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>F、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiHgI<sub>2</sub>などが挙げられる。このリチウム塩の使用量は、共重合体を構成するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとからなる混合モノマー1モルに対して通常0.02～0.2モル、特に好適には0.05～0.1モルの範囲にあるのがよい。

この発明のポリマー電解質は、上記の共重合体とリチウム塩との複合体としたものであるが、この複合体を得るための一般的手段としては、上記の両成分を適宜の有機溶媒に溶解した溶液を調製したのちに有機溶媒を揮散除去する方法がある。

できる。後二者のシート状物は共重合体が半固体状でその形状保持性に劣る場合の通常形態として採用されるものである。

また、リチウム電池における正極に適用する場合、前記溶液に正極活物質などを所定割合で加え、これを成形したのち溶媒を揮散除去するかあるいは成形前に揮散除去しその後成形することにより、前記複合体と正極活物質などが混在一体化した成形正極とすることができる。同様に、リチウムイオン分離膜などの他の用途にあつては、上記に準じて各用途に応じた種々の形態をとれるものである。

このような複合体を得るために用いられる有機溶媒は、前記共重合体およびリチウム塩を溶解でき、かつ最終的に揮散除去できるものであれば特に限定されない。しかし、微量成分の残存が電池性能などの劣化をきたさないように複合体の用途目的に応じて適宜の溶媒を選択するのが望ましい。たとえば、リチウム電池用のポリマー電解質にあつては、上記溶媒としてジメトキシエタン、ジオ

この方法においては、上記溶液とした状態で共重合体の分子間にリチウム塩が錯体的に結合し、溶媒除去後も上記結合が保たれた複合体が得られるものである。

この複合体の形態は、用途目的や共重合体の性状などに応じて適宜決められる。たとえば、リチウム電池用のポリマー電解質としてこの電解質で正負両極間のセパレータを兼ねさせる場合は、上記複合体単独からなるシート状物とするか、これにアルミナなどの充填剤を含ませたシート状物や上記複合体を不織布などの支持体に保持させたシート状物とすればよい。これらのシート状物はいずれも柔軟性を有するものである。

上記のシート状物のうち複合体単独からなるものは、前記溶液を適宜の厚みで流延したのち溶媒を揮散除去することにより得られる。また、充填剤含有のシート状物は前記溶液に充填剤を混入させる以外は上記同様にして得られる。さらに、支持体付きのシート状物は前記溶液を支持体に含浸させたのち溶媒を除去することにより得ることが

キソラン、アセトニトリル、ジメチルフォルムアミドなどの溶媒が好ましく用いられる。

第1図は上記したこの発明のポリマー電解質を用いたリチウム電池の例を示したもので、図中、1はステンレス鋼からなる方形平板状の正極集電板、2は周辺を一面側へ段状に折曲して主面と同じ向きの平坦状の周辺部2aを設けたステンレス鋼からなる浅い方形皿状の負極集電板、3は両極集電板1、2の対向する周辺部1a、2a間を封止した接着剤層である。

4は両極集電板1、2間に構成された空間5内において正極集電板1側に配されたこの発明のポリマー電解質と正極活物質などを既述した方法にてシート状に成形してなる正極、6は空間5内において負極集電板2側に装填されたリチウムまたはリチウム合金からなる負極、7は両極4、6間に介在させた前記この発明のポリマー電解質をこれ単独あるいは充填剤や不織布などとともにシート状に成形してなるセパレータである。

なお、上記正極4は、場合により正極活物質と

テフロン粉末などの結合剤や電子伝導助剤とを混合してシート状に成形したものなどであつてもよい。正極4に用いる正極活性物質としては、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_2O_4$ 、 $VSe$ 、 $NiPS$ 、などの1種もしくは2種以上が用いられる。

このように構成されるリチウム電池は、セパレータ7が前記ポリマー電解質からなるシート状物であることにより、また正極4が上記電解質を含む同様のシート状物であることによつて、電池の薄型化や電池作業のための作業性、封止の信頼性などの向上に寄与させることができ、また液体電解質のような漏液の心配が本質的にないといった種々の利点を有するうえに、上記電解質がそのイオン伝導性にすぐれていることにより、一次電池としての放電特性や二次電池としての充放電サイクル特性に非常にすぐれたものとなる。

#### (発明の効果)

以上のとおり、この発明によれば、リチウム塩との複合体を構成させるための有機ポリマーとし

て、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの特定比率の共重合体を用いたことにより、室温下でのリチウムイオン伝導性にすぐれた、リチウム電池やその他各種の用途に有利に応用できるリチウムイオン伝導性ポリマー電解質を提供することができる。

#### (実施例)

以下に、この発明の実施例を比較例と対比して記述する。

##### 実施例1

エチレンオキシド24.8重量%とプロピレンオキシド75.2重量%との共重合体(数平均分子量30,000)4gと、 $LiCF_3SO_3$  0.778gとを、アセトニトリル5mlに溶解し、スターラで均一に攪拌した。つぎに、この溶液をガラス基板上に滴下し、常圧下アルゴンガス気流中で5時間放置したのち、真空度 $1 \times 10^{-3}$ Torr、温度130℃で10時間熱処理してアセトニトリルを蒸発除去し、厚みが20μmのポリマー電解質を得た。

##### 比較例3

エチレンオキシド70重量%とプロピレンオキシド30重量%との共重合体(数平均分子量20,000)4gと $LiCF_3SO_3$  0.864gとを用いた以外は、実施例1と同様にしてポリマー電解質を得た。

以上の実施例1～3および比較例1～3に係るポリマー電解質の性能を調べるために、以下のイオン伝導度試験および放電特性試験を行った。

#### <イオン伝導度試験>

実施例1～3および比較例1～3に係る各ポリマー電解質上にAuのくし形電極を蒸着法で形成し、電極間の交流インピーダンスを測定し、複素インピーダンス解析(Cole-Coleプロット)を行つて、室温(25℃)でのイオン伝導度を測定した。結果は、下記の表に示されるとおりであつた。

##### 実施例2

エチレンオキシド15重量%とプロピレンオキシド85重量%との共重合体(数平均分子量30,000)4gと $LiCF_3SO_3$  0.744gとを用いた以外は、実施例1と同様にしてポリマー電解質を得た。

##### 実施例3

エチレンオキシド44.4重量%とプロピレンオキシド55.6重量%との共重合体(数平均分子量30,000)4gと $LiCF_3SO_3$  0.808gとを用いた以外は、実施例1と同様にしてポリマー電解質を得た。

##### 比較例1

PEO(数平均分子量60,000)1gと $LiCF_3SO_3$  0.236gとを用いた以外は、実施例1と同様にしてポリマー電解質を得た。

##### 比較例2

PPO(数平均分子量50,000)1gと $LiCF_3SO_3$  0.717gとを用いた以外は、実施例1と同様にしてポリマー電解質を得た。

	イオン伝導度 ( $S/cm$ )
実施例1	$4.0 \times 10^{-5}$
実施例2	$7.1 \times 10^{-5}$
実施例3	$1.8 \times 10^{-4}$
比較例1	$8.0 \times 10^{-5}$
比較例2	$1.0 \times 10^{-4}$
比較例3	$2.2 \times 10^{-4}$

また、種々の温度条件下でのイオン伝導度を上記同様にして測定した結果は、第2図に示されるとおりであつた。図中、縦軸はイオン伝導度 ( $S/cm$ )、横軸は絶対温度の逆数 ( $1/T$ )  $\times 1000$  ( $K^{-1}$ ) であり、また直線-2aは実施例1の結果、同2bは実施例2の結果、同2cは実施例3の結果、同2dは比較例1の結果、同2eは比較例2の結果、同2fは比較例3の結果である。

#### <放電特性試験>

実施例1～3および比較例1～3に係る各ポリマー電解質をセパレータとして用いた第1図に示す構成の総厚0.5mm、一辺の長さ15mmの方形薄

電池はすぐれた放電特性を示すが、比較例1～3のポリマー電解質を用いたリチウム電池は上記特性にかなり劣っている。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質を用いたリチウム電池の一例を示す縦断面図、第2図はこの発明および比較用のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質のイオン伝導度と温度との相関図、第3図はこの発明および比較用のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質を用いた第1図に示す構成のリチウム電池の放電特性図である。

7…ポリマー電解質(セパレータ)

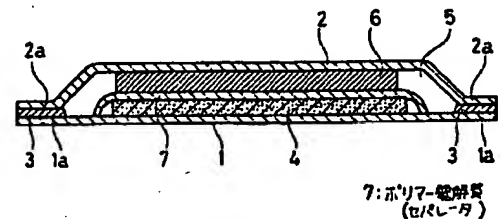
特許出願人 日立マクセル株式会社  
代理人 弁理士 弥豆元 邦夫



型のリチウム電池を作製した。なお、負極はリチウムとアルミニウムとの合金を、正極は実施例1～3および比較例1～3のポリマー電解質と同様成分の電解質とT i S<sub>2</sub>とを含むシート状成形物を、それぞれ用いた。これらのリチウム電池につき、25℃で、270μAの定電流放電を行つたときの放電特性結果を第3図に示した。図中、曲線-3aは実施例1の結果、同3bは実施例2の結果、同3cは実施例3の結果、同3dは比較例1の結果、同3eは比較例2の結果、同3fは比較例3の結果である。

以上の試験結果から明らかなように、この発明に係る実施例1～3のポリマー電解質は、室温(25℃;第2図の横軸の値で約3.35)付近においても約 $0.2 \sim 4 \times 10^{-5} S/cm$ 程度の高いイオン伝導性が得られているのに対し、比較例1～3のポリマー電解質は室温付近では上記特性に劣るものであることが判る。また、このため、第3図の結果から明らかなように、この発明に係る実施例1～3のポリマー電解質を用いてなるリチウム

第1図



第2図

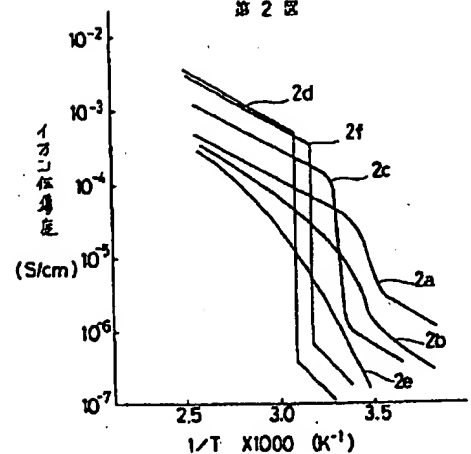


図 3

